

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 2月12日

出 Application Number:

人

特願2003-034172

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 3 - 0 3 4 1 7 2]

出 願 Applicant(s):

株式会社デンソー

2004年

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

2月



【書類名】

【整理番号】 N-80100

【提出日】 平成15年 2月12日

特許願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 積層型圧電体素子

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 妹尾 剛士

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 奥村望

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 鈴木 康裕

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 水野 功

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

3)

【選任した代理人】

【識別番号】

100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009276

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【プルーフの要否】 要



明細書

【発明の名称】 積層型圧電体素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電材料よりなる圧電層とCuを含有する内部電極層とを交 互に積層してなる積層型圧電体素子において、

上記内部電極層は、9.5 w t %以上の $C \text{ u } を含有していると共に、上記内部電極層の上記圧電層との界面の面積を A、当該界面に現れる<math>0.1 \mu \text{ m}$ 以上の径を有する空孔の面積の合計面積をBとした場合、(B/A)×1.0.0(%)で表されるポア発生率が $5.8 \mu \text{ s}$ の以下であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項2】 請求項1において、上記内部電極層の厚みをC (μm)とした場合に、該内部電極層と接する上記圧電層の境界面の表面粗さ(算術平均粗さ) Raは、0.5・C (μm) 以下であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項において,上記積層型圧電体素子は,インジェクタの駆動源として用いられるインジェクタ用圧電アクチュエータであることを特徴とする積層型圧電体素子。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【技術分野】

本発明は、圧電アクチュエータなどに用いられる積層型圧電体素子に関する。

[0002]

圧電セラミックス等の圧電材料よりなる圧電体は、電圧を加えると力や変位を 発生し、また力を加えると電圧を発生する特徴を有し、各種アクチュエータ、センサ等への応用範囲が広い。特にアクチュエータ等に用いる場合、大きな発生力、変位を得るべく、圧電材料よりなる圧電層を複数枚積層した積層型圧電体素子 (積層型圧電アクチュエータを含む概念)とする場合が多い。

[0003]

一般的な積層型圧電体素子は、圧電材料層と内部電極層を交互に積層し一体焼成して作製され、電極材料としてはAg-Pd等の貴金属粉末とバインダで構成される金属ペーストを使用し、また圧電材料と内部電極との焼成収縮率差によるデラミネーション(層間剥離)を防止する目的で内部電極材料として金属ペーストに圧電材料成分またはそれに近似した成分を配合したものが用いられる(例えば、特許文献1、特許文献2等)。

[0004]

しかし、上記の場合には、焼成後、内部電極層内に絶縁物である圧電材料の結晶が析出したり、金属ペースト中にはバインダが含まれていることから本質的にポア(空孔)が生じやすく、内部電極層内の導電性物質の連続性に欠けて内部電極から圧電層への電気伝達効率に劣るという問題があった。

[0005]

更にAg-Pd等の貴金属を含む内部電極材料は高コストとなるという問題があった。そこで内部電極材料のコストダウンを図るべくCuを用いることも考えられる。この場合には,CuはAg-Pd等の貴金属に比べ酸化しやすいことから,使用中に内部電極層内及び圧電材料層と内部電極層との境界のポアを起点としてCuの酸化が進行し,Cu酸化物が生成することにより更なる電気伝達効率の低下及び電極層の強度が低下しデラミネーションを招くという問題があった。

[0006]

【特許文献1】

特開昭 5 4 - 1 4 0 9 6 号公報

【特許文献2】

特開昭57-30308号公報

[0007]

【解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、内部電極材料に安価なCuを用いてコストダウンを図ることができ、かつ、電気伝達効率に優れると共に内部電極層の強度低下を防止することができる積層型圧電体素子を提供しようとするものである。

[0008]

【課題の解決手段】

本発明は,圧電材料よりなる圧電層とCuを含有する内部電極層とを交互に積 層してなる積層型圧電体素子において,

上記内部電極層は、9.5 w t %以上のC u を含有していると共に、上記内部電極層の上記圧電層との界面の面積をA、当該界面に現れる $0.1 \mu \text{ m}$ 以上の径を有する空孔の面積の合計面積をBとした場合、(B/A)×1.0.0(%)で表されるポア発生率が5.%以下であることを特徴とする積層型圧電体素子にある(請求項1.0.0)。

[0009]

本発明の積層型圧電体素子は、上記のごとく内部電極層としてCuを9.5 w t %含有するCu主体の材料を採用している。そのため、従来の積層型圧電体素子に適用されていた貴金属(Ag-Pd等)を採用した場合に比べて材料コストを大幅に低減することができ、積層型圧電体素子を従来よりも安価なものとすることができる。

[0010]

また、本発明においては、上記内部電極層の上記圧電層との境界面に現れる空孔 (ポア)を、上記のごとく、非常に少ない割合に低減してある。そのため、ポアの存在に起因する電気伝達効率の低下や、内部電極層の強度低下を抑制することができる。より具体的には、本発明の内部電極層は比較的酸化されやすいCuを主体とするが、このCuがポアを起点として酸化を進めることを抑制することができ、導電性低下を及び内部電極層の強度の低下を十分に抑制することができる。一方、上記ポア発生率が5%を超える場合には、ポアの割合が高すぎて上記のような効果が得られない。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

なお,上記空孔の径は,空孔の輪郭に接するように真円又は楕円を描いた場合の,真円の直径又は楕円の短軸の長さをいうこととする。

[0012]

このように、本発明の積層型圧電体素子は、内部電極層の主成分をCuとする

ことによってコストダウンを図ることができると共に,電気伝達効率の低下及び 内部電極層の強度低下を防止することができる積層型圧電体素子を提供すること ができる。

[0013]

【発明の実施の形態】

上記本発明における積層型圧電体素子は、上記のごとく、内部電極層と圧電層とをそれぞれ交互に複数枚積層して構成される。各内部電極層及び圧電層の厚み、面積、及び積層数は、積層型圧電体素子の用途に応じて選択される。また、上記積層型圧電体素子には、上記内部電極層と圧電層とを交互に積層した積層体の積層方向端部に、いわゆるバッファー部、ダミー部等を配設した構造をとることもできる。また、積層型圧電体素子には、上記内部電極層に通ずる外部電極が配設され、この外部電極を介して内部電極層に電圧を供給し、圧電特性を得る構造をとるのが一般的である。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

また、上記積層型圧電体素子の内部電極層には、Cu & 95wt%以上含有させる。Cu含有量が95wt%未満の場合には、内部電極層の導電性の低下等の問題が考えられる。なお、Cu含有量の許容上限は100wt%であるが、実際には、Cu含有材料の製造上の制約から、Cu100wt%を実現することは困難である。また、この内部電極層を形成する材料としては、後述するごとく、Cu3、Cu4、Cu5、Cu6、Cu7 高純度のCu8を含有しうる材料を適用することができる。

[0015]

また、上記内部電極層の厚みを $C(\mu m)$ とした場合に、該内部電極層と接する上記圧電層の境界面の表面粗さ(算術平均粗さ)Rauは、 $0.5 \cdot C(\mu m)$ 以下であることが好ましい(請求項 2)。上記 Rae を上記特定の値以下に制限することにより、内部電極層を挟む圧電層同士が内部電極層を突き抜けた状態で互いに直接接触する領域を減少させることができ、電気伝達効率の低下を抑制することができる。一方、上記 Rai0.5 · $C(\mu m)$ を超える場合には、圧電層の表面の凹凸における突出部が内部電極層を貫通した状態で隣の圧電層と直接接

触する領域が増加し、内部電極層内における絶縁物占有領域の増加による電気伝達効率の低下を招いてしまうおそれがある。

なお、上記表面粗さ(算術平均粗さ) Raは、JIS-B0601の規定に基づいて測定することができる。

[0016]

また、上記圧電層を構成する上記圧電材料は、主にPb(Zr, Ti) O_3 系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい(請求項3)。上記圧電層を構成する圧電材料としては、圧電特性を発揮しうる様々なセラミックス材料を適用することができるが、特に上記PZT(ジルコン酸チタン酸鉛)は、非常に優れた圧電特性を発揮し、積層型圧電体素子の圧電層として最適である。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

また、上記積層型圧電体素子は、インジェクタの駆動源として用いられるインジェクタ用圧電アクチュエータであることが好ましい(請求項4)。インジェクタは、自動車等に配設され、内燃機関の燃料噴射装置として用いられるが、その使用環境は非常に過酷である。そのため、上記の電気伝達効率及び内部電極層の強度に優れた積層型圧電体素子を圧電アクチュエータとして内蔵したインジェクタは、信頼性、耐久性に優れたものとなる。

[0018]

また,上記積層型圧電体素子は,例えば次のような製造方法により製造することが可能である。

すなわち、圧電材料となるセラミックグリーンシートを焼成して上記圧電層を得る圧電層焼成工程と、上記圧電層と、Cuを含有する電極材料とを交互に積層してなる積層体を作製する積層体作製工程と、上記積層体にその積層方向から所定の荷重を加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において、850℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲で加熱することにより、上記電極材料よりなる上記内部電極層と上記圧電層とを接合する加熱接合工程とを含む製造方法により製造することができる。

[0019]

この製造方法は、上記のごとく、予め焼成した圧電層を得る圧電層焼成工程を 行った後に、上記積層体作製工程及び上記加熱接合工程を施す。そのため、内部 電極層に対しては、圧電層を得るための焼成処理の影響を一切与えることなく、 上記積層型圧電体素子を製造することができる。

[0020]

そして、上記加熱接合工程においては、上記のごとく、上記積層体にその積層 方向から所定の荷重を加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中に おいて行う。加熱温度は、850℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲 に規制する。加熱温度が850℃以下の場合には、内部電極層と圧電層との十分 な接合強度を得ることができない。一方、加熱温度がCuの融点(約1083℃)を超える場合には、均一な内部電極層の形成が困難となるという問題がある。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

また、上記積層体に付与する荷重の値は、圧電層にダメージを与えることなく 圧電層と電極材料とを十分に密着させることができる値であることが必要であり 、圧電層を構成する圧電材料の組成、厚さ等によりその最適値は異なる。例えば 圧電層が厚さ約 100μ mのPZTである場合には、上記荷重を $1\sim10$ MPa とすることが好ましい。

[0022]

上記の条件の加熱接合工程を行うことにより、Cuを主体とする内部電極層は 、空孔(ポア)を形成することなく圧電層と十分に密着し、電気伝達効率及び内 部電極層の強度に優れた積層型圧電体素子を得ることができる。

[0023]

【実施例】

実施例1

本発明の実施例に係る積層型圧電体素子につき,図1~図5を用いて説明する

本例の積層型圧電体素子1は、図1に示すごとく、圧電材料よりなる圧電層1 1とCuを含有する内部電極層21とを交互に積層してなる積層型圧電体素子である。 上記内部電極層 2 1 は, 9 5 w t %以上のC u を含有していると共に,上記内部電極層 2 1 の圧電層 1 1 との界面の面積をA,当該界面に現れる0. 1 μ m以上の径を有する空孔の面積の合計面積をBとした場合,(B/A)×1 0 0(%)で表されるポア発生率が 5 %以下である。

以下,この内容を詳説する。

[0024]

上記積層型圧電体素子1を製造するに当たっては、圧電材料となるセラミック グリーンシートを焼成して上記圧電層11を得る圧電層焼成工程を行う。

本例では、上記圧電層 11 として P Z T を採用すべく、次のようにグリーンシートを作製した。まず、圧電材料の主原料となる酸化鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ニオブ、炭酸ストロンチウム等の粉末を所望の組成となるように秤量する。また、鉛の蒸発を考慮して、上記混合比組成の化学量論比よりも $1\sim 2\%$ 1/2

[0025]

次いで、仮焼粉に純水、分散剤を加えてスラリーとし、パールミルにより湿式 粉砕する。この粉砕物を乾燥、粉脱脂した後、溶剤、バインダー、可塑剤、分散 剤等を加えてボールミルにより混合する。その後、このスラリーを真空装置内で 攪拌機により攪拌しながら真空脱泡、粘度調整をする。

[0026]

次いで、スラリーをドクターブレード装置により一定厚みのグリーンシートに 成形する。

回収したグリーンシートは、プレス機で打ち抜くか、切断機により切断し、直径 ϕ 15 mmの円形に成形した。なお、得ようとする積層型圧電体素子の形状に応じて、四角形、楕円形、樽型などに成形することも勿論可能である。

[0027]

次に、本例では、このグリーンシートを脱脂処理した後に、焼成して圧電層 1 1 を得た。脱脂処理は、グリーンシートを電気炉により 4 0 0 ~ 7 0 0 ℃の温度に所定時間保持することにより行った。また、焼成処理は、グリーンシートを 9

 $0.0 \sim 1.2.0.0$ Cの温度に所定時間保持して行った。このようにして、本例では厚みが1.0.0 μ mであり、主にPb(Zr, Ti) O_3 系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなる、焼成済みの圧電層1.1を得た。

[0028]

[0029]

次に、図3、図4に示すごとく、得られた圧電層11と、Cuを含有する電極 材料20とを交互に積層してなる積層体を作製する積層体作製工程を行った。

本例では、上記電極材料20として、純度99.9%のCuよりなり、厚み3μmの銅箔を用いた。また、銅箔の形状は、図2に示すごとく、直径15mmの円形状の端部の一部を、外周からの距離 a が4mmとなるように外周端よりも内側の位置で直線的に切除した形状とした。そして各電極材料20は、図3、図4に示すごとく、上記のごとく切除した部分が交互に異なる方向に位置するように配置し、電極材料20(内部電極層21)が圧電層11を覆わない控え部119を左右交互に形成するように、圧電層11と電極材料20とを積層して積層体100を得た(図1、図4)。また、本例では、上記圧電層11の積層数を50枚とした。

[0030]

次に、図4に示すごとく、上記積層体100にその積層方向から所定の荷重Fを加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において、850℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲で加熱することにより、上記電極材料20よりなる内部電極層21と圧電層11とを接合する加熱接合工程を実施した

[0031]

より具体的には、上記積層体100には、約3MPaの荷重Fを積層方向に付

与した状態で炉内に配置した。そして,積層体100を配置する炉内を 1×10 -2 P a の真空度まで真空引きした後,炉内の圧力が10 P a に維持されるよう不活性ガスとしての N_2 ガスを炉内に導入した。

また、上記加熱温度は、具体的には、960℃とし保持時間は約10分とした。

[0032]

上記加熱接合工程によって得られた積層型圧電体素子1は、図1に示すごとく , 対向する側面に交互に内部電極層21が露出した状態で、圧電層11と内部電 極層21が互いに強固に接合されたものとなる。また、内部電極層21の厚みC は、ほぼ3μm厚さを維持していた。

[0033]

本例では、圧電層11と内部電極層21との境界部分の積層方向と垂直な断面を、倍率200倍の金属顕微鏡にて断面観察を行った。その結果、圧電層11と内部電極層21とは完全に密着し、またその境界部分には、空孔(ポア)が全く存在していなかった。

[0034]

本例の積層型圧電体素子 1 は、上記のごとく内部電極層 2 1 として C u を 9 5 w t %含有する C u 主体の材料を採用している。そのため、従来の積層型圧電体素子に適用されていた貴金属(A g - P d 等)を採用した場合に比べて材料コストを大幅に低減することができ、積層型圧電体素子を従来よりも安価なものとすることができる。

[0035]

また、上記積層型圧電体素子1における内部電極層21には、上記のごとく空孔(ポア)が全く観察されなかった。すなわち、内部電極層21の圧電層11との界面の面積をA、当該界面に現れる0.1 μ m以上の径を有する空孔の面積の合計面積をBとした場合、(B/A)×100(%)で表されるポア発生率が0であった。これにより、ポアの存在に起因する電気伝達効率の低下や、内部電極層21の強度低下を抑制することができる。そして、比較的酸化されやすいCuを主体とする内部電極層21を採用してあっても、Cuがポアを起点として酸化

を進めることを抑制することができ、導電性低下を及び内部電極層の強度の低下 を十分に抑制することができる。

[0036]

次に、本例の積層型圧電体素子1を実際に使用する際の形態の一例を説明する。まず、積層型圧電体素子1の外周面にエポキシ系樹脂を塗布し、真空引きの雰囲気内で温度180℃に10分保持する加熱処理を行う。これにより、上記のごとくCu箔より形成した内部電極層21の切除部において形成された圧電層11同士の間の間隙である控え部119に、上記エポキシ系樹脂よりなる充填物118が充填される。

[0037]

その後、図5に示すごとく、積層型圧電体素子1の外周面を直径10mmまで研磨した後、一対の外部電極31、32を配設する。外部電極31、32としては、Agフィラーを含有するエポキシ系導電性接着剤を用い、これを上記控え部119が存在する対面する2カ所の外周側面部に塗布する。また、塗布した外部電極31、32上には、リード線33、34を配設して接着させる。

[0038]

このように構成した積層型圧電体素子1は、絶縁油中に浸漬し、上記リード線33、34を介して直流電圧を印加して分極を行うことにより、使用可能な積層型圧電体素子(積層型圧電アクチュエータ)とすることができる。

[0039]

実施例2

本例では,実施例1で得られた積層型圧電体素子1の優位性を更に明確にするため,上記内部電極層21と圧電層11との間に,意識的に 0.1μ m以上の径を有するポアを形成した比較品(試料 $2\sim6$)を準備して,ポア発生率が積層型圧電体素子の特性に与える影響を評価する試験を行った。

なお、実施例1の積層型圧電体素子1は試料1とする。

[0040]

比較品(試料2~6)を製造するに当たっては、上述した実施例1の製造方法における加熱接合工程において、積層方向に付与する荷重をそれぞれ低下させた

。その他は実施例1と同様とした。

各試料のポア発生率は,上記内部電極層の圧電層との界面の面積をA,当該断面に現れる 0.1μ m以上の径を有する空孔の面積の合計面積をBとした場合の (B/A)×100(%)として求めた。その結果,試料1は0%,試料2は3%,試料3は5%,試料4は10%,試料5は20%,試料6は30%であった。なお,これらの値の求め方は図7に示すごとく,内部電極層21の圧電層との界面の面積Aは,内部電極層21全体の面積と同じである。また,図8に示すごとく,内部電極層21の圧電層11との界面にポア99が複数現れている場合には、その面積01、02、03、04、,の合計面積をBとして求める。

[0041]

次に、各試料に対し、上記リード線33、34を介して、1.9 k V/mmの 直流電界をサイン波にて印加し、各試料の変位をレーザ変位計にて計測した。計測結果は、試料1の値を1として、これに対する比率として試料2~試料6の変位比を求めた。

[0042]

測定結果を図6に示す。同図は、横軸にポア発生率(%)を、縦軸に変位比をとったものである。

同図より知られるごとく、ポア発生率が高くなればなるほど、変位量が低下し、 積層型圧電体素子の特性が劣化することがわかった。その要因としては、上記 ポアの存在が、内部電極層から圧電層への電気伝達を妨げて、その部分の圧電層 が不活性となるためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1における、圧電体素子の構造を示す断面説明図。

【図2】

実施例1における、内部電極層となる電極材料の形状を示す説明図。

【図3】

実施例1における、圧電層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図。

【図4】

実施例1における,加熱接合工程において積層体に積層方向から荷重を加えている状態を示す説明図。

[図5]

実施例1における, 積層型圧電体素子の使用態様の一例を示す説明図。

図6

実施例2における、ポア発生率と変位比の関係を示す説明図。

【図7】

実施例2における,ポア発生率算出のための界面の面積Aを示す説明図。

【図8】

実施例2における、ポア発生率算出のためのポアの合計面積 B を示す説明図。

【符号の説明】

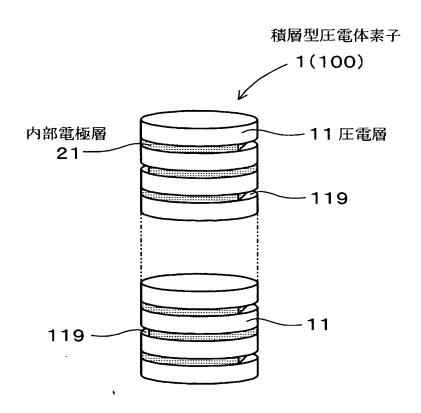
- 1... 積層型圧電体素子,
- 11... 圧電層,
- 100...積層体,
 - 20... 電極材料,
 - 21...内部電極層,
 - 31, 32...外部電極,
 - 33,34...リード線,

【書類名】

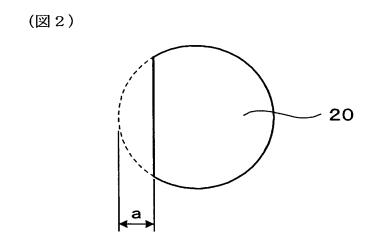
図面

【図1】

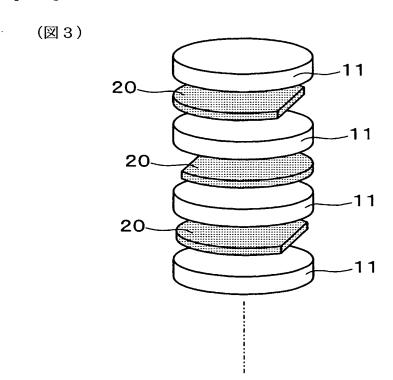
(図1)



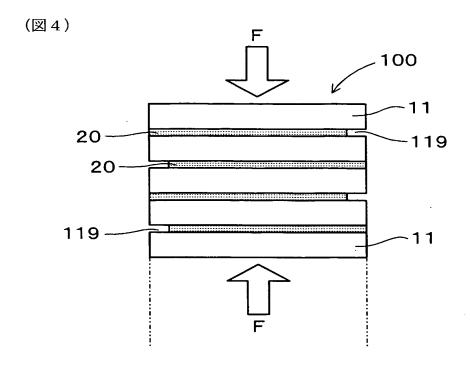
【図2】



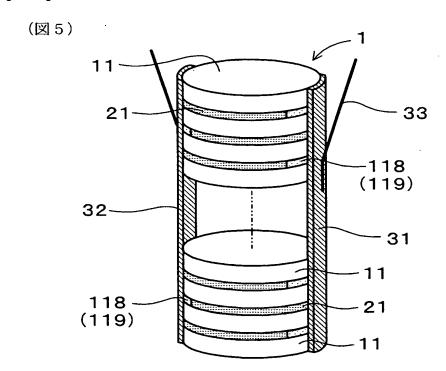
【図3】



【図4】

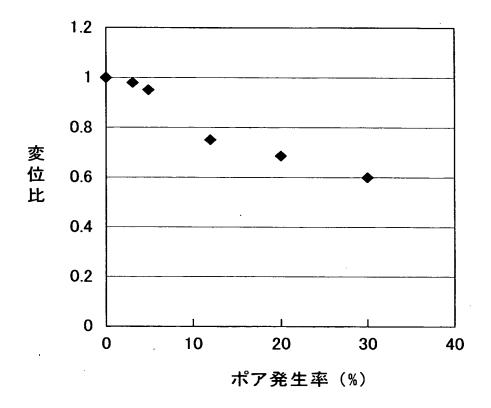


【図5】



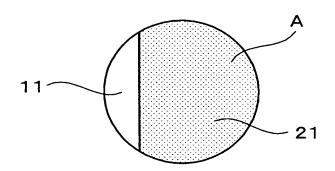
【図6】

(図6)

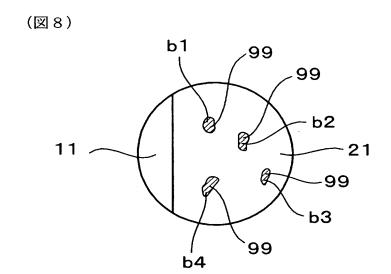


【図7】

(図7)



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内部電極材料に安価なCuを用いてコストダウンを図ることができ、かつ、電気伝達効率に優れると共に内部電極層の強度低下を防止することができる積層型圧電体素子を提供すること。

【解決手段】 内部電極層 21 は,95 w t %以上のC u を含有していると共に,内部電極層 21 の圧電層 11 との界面の面積をA,当該界面に現れる0.1 μ m以上の径を有する空孔の面積の合計面積をB とした場合,(B / A) × 100 (%)で表されるポア発生率が5 %以下である。内部電極層 21 の厚みをC (μ m)とした場合に,内部電極層 21 と接する圧電層 11 の境界面の表面粗さ(算術平均粗さ)Raは, $0.5 \cdot C$ (μ m)以下であることが好ましい。圧電層 11 を構成する圧電材料は,主に11 を構成する圧電材料は,主に11 の 11 の 11

【選択図】 図1

特願2003-034172

出願人履歴情報

識別番号

[000004260]

1. 変更年月日

1996年10月 8日 名称変更

[変更理由] 住 所

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名

株式会社デンソー